〔Tetrahedron Lett., 1978, 2295〕

A New Ring Transformation of Pyrazolo〔4,3-*d*〕pyrimidines to Pyrimido-〔5,4-*d*〕pyrimidines

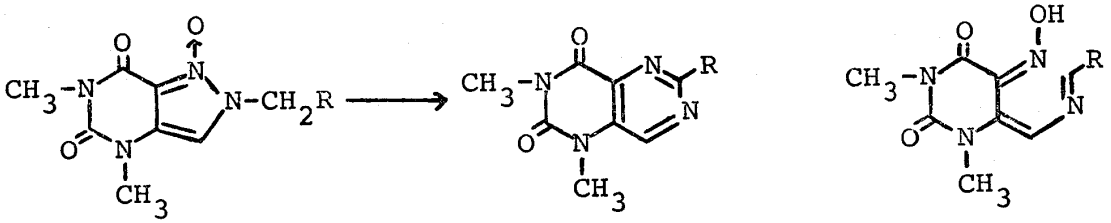
SHIGEO SENDA, KOSAKU HIROTA, TETSUJI ASAO, YOSHIHIRO YAMADA

Pyrazolo〔4,3-*d*〕pyrimidine から Pyrimido〔5,4-*d*〕pyrimidine への新規環変換反応

千田重男，広田耕作，浅尾哲次，山田喜広

2-Benzylpyrazolo〔4,3-*d*〕pyrimidine 1-oxide(Ⅰ) は NaOEt 存在下エタノール中で加熱すれば，ピラゾール環がピリミジン環に拡大した 6-phenylpyrimido〔5,4-*d*〕pyrimidine 誘導体(Ⅱ)が好収率で生成した。この環拡大反応は 2 位の置換基が arylmethyl 基の場合には進行するが，alkyl 基の場合には進行しなかった。また，電子吸引基の置換した(Ⅰd) を同条件下反応した場合には生成物(Ⅱ)が得られなかったが，ジグライム中，塩基として水素化ナトリウムの存在下で反応した場合には(Ⅱd)が得られた。

反応機構は塩基によってピラゾロピリミジン化合物(Ⅰ)の 1 位活性メチレンのプロトンが引きぬかれ，開環した後生成した中間体 azahexatriene(Ⅲ) が熱的に閉環，脱水してピリミドピリミジン化合物(Ⅱ) が生成したものと考えられる。



(I) (II) (III)

a: R=C_6H_5
b: R=p-$CH_3OC_6H_4$
c: R=
d: R=$COOC_2H_5$